

## 各種洗剤の比較研究（第4報）

## 糊抜き効果について

\*島崎 斐子 \*\*宮本 淑子

## Comparative Studies on Some Detergents (IV)

## Effects of Desizing

BY AYAKO SHIMZAKI AND HUKUKO MIYAMOTO

## 序 論

糊抜きは染色工業においても、家庭染色においても、染色準備工程として大切なものであり、染色の結果に顕著な影響を与えるものである。従来、製織および仕上用糊料として澱粉が広く用いられていたから、それらの糊抜き剤としては麦芽ジアスターゼを主成分とする各種のものが用いられていた。糸を織り上げる助けとしての糊は勿論織り上げた後には除去されるが、この場合つけた糊がよく落ちることが大切な条件となつている。この目的のために構成繊維の如何を問わず、ポリビニールアルコール（以下ポリビニールアルコールを P. V. A. と略記する）の部分鹼化物、あるいは部分アセタール化物が多く用いられるようになった。また家庭においても被服の防汚、整型などの目的のために、これらの合成糊料は澱粉類に代つて次第にその用途をひろめつつある現状である。

一方、織物の仕上げ、被服整型などの目的のためには、水にとけない、すなわち耐洗濯性のある糊料に対する要求もあり、このためには、例えば G. Balle and Eisfeld は P. V. A. にアルキレン・オキシドを作用せしめて P. V. A. のエーテル化をはかり、これにより永久糊を得ようと試みている。又、P. V. A. の置換反応を利用したものに、織物に P. V. A. を固定化するイソシアネート処理法があり、その他各方面で研究されている。

これら永久糊に関する問題は、実用的には甚はだ興味ある事項であるが、ここでは染色前の精練工程として、水可溶性合成糊料 P. V. A. をとりあげ、それにより糊つけた布が、二三の界面活性剤により、どのような糊抜き効果を示すかにつき実験を行った。

## 実 験

## I. 試験布の準備

試験布は日清紡60番ブロード白色布を使用した。定性の結果、澱粉糊料が使用されていたので、こ

\*大阪市立大学 \*\*梅花学園短期大学

れを完全に取除くために次の処理をおこなった。すなわち熱湯に1時間浸漬、布重量の3%ジアスターゼを浴比4倍に溶かし、60°Cで平均に含ませ、その温度を保つて3時間放置後、充分水洗した。糊抜き過程を終えた布はヨード加里液でヨード澱粉反応を示さない事をたしかめた。乾燥後アイロンをあて塩化カルシウムデシケート中に保存した。

## II. 試験布の作成

糊料はP. V. A. 糊料ゴーセノールGL-05および変性P. V. A. 糊料ビナリール500を用いた。何れも純度100%であつた。

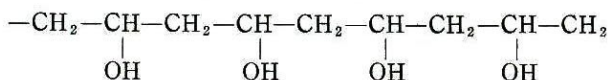
ゴーセノールGLは日本合成化学K. K. 製品でGLのGは部分鹼化物(鹼化度は90モル%)を示し、Lは低粘度、05は重合度500を示している。部分鹼化物は完全鹼化物よりも水に溶けやすく、又重合度の低いものは高いものよりも水に溶けやすいもので、GL-05を試料として選んだ。

又変性ポパール・ビナリール(鹼化度98.5モル%)は第一工業製薬K. K. 製品で、これも水に溶けやすく製織用糊料として適当なものと考えたので、合成糊料としてこの2つを使用した。ビナリール・500の数字はその重合度を示すものである。

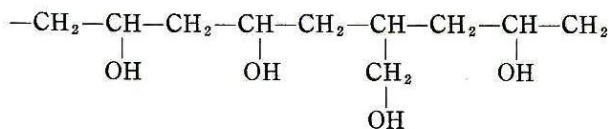
普通のP. V. A. は酢酸ビニルの重合によつて得られたポリ酢酸ビニルの脱酢酸によつて作られ、変性ポパール・ビナリール<sup>3)</sup>は酢酸ビニルと酢酸アリルの共重合を鹼化して得られるアリル変性P. V. A. である。

構造上の相異は次のようである。

普通のP. V. A. (ゴーセノール)



変性P. V. A. (ビナリール)



糊料は塩化カルシウムデシケート中に1週間保ち乾燥後精秤し、所要濃度に調製した。P. V. A.<sup>4)</sup>は構造粘性を示すので、糊料の調製には特に注意した。すなわち調製法は、その粘度に影響するから、放置時間、調製温度、攪拌方法などを一定にした。GL型および変性は冷水・温水に可溶であるから、まず30°Cの微音湯にて静かに攪拌しながら溶解し、そのまま恒温水槽中にて30°Cの温度を保つて1時間放置した。更に完全溶解を期するため、60°C恒温水槽中に30分間保つた。糊液の冷却後、布重量の4倍容量の調製糊液を白色磁製バットにとり、デシケート中の布をひろげ表裏数回返して計10分間浸漬した後、マングルを通して均一に絞り、直射日光にあて自然乾燥した。乾燥後、表面温150°Cのアイロンをあて、経15cm、緯15cmに截断し、これを糊抜き試験布とし、この試料はデシケート中に1週間以上保存し実験に供した。この一枚の布から、後の項に述べる(糊抜き効果の判定法)硬さ測定用布が10枚とれる。硬さ測定は布の経・緯方向について測定しなければならないから経20枚、

緯20枚の試験を用意するためには、1実験について少くとも4枚は必要である。

### Ⅲ. 糊 抜 き 方 法

上記糊つけした布を水およびアニオン、カチオン、非イオン活性剤を用い糊抜きをおこなった。活性剤は次のものを用いた。すなわち、アニオン活性剤としては第一工業製薬K. K. 製品繊維工業用石鹼玄武A号、カチオン活性剤としては花王石鹼製品K. K. サニゾールC、非イオン活性剤としては花王石鹼K. K. 製品エマルゲンを用いた。活性分純度・石鹼は70%、エマルゲンは100%、サニゾールCは50%であつた。糊抜き剤としての溶液はそれぞれ活性分純度で0.3%濃度とした。なお、エマルゲンはポリオキシエチレン・アルキル・エーテルを、サニゾールCはベンザルコニウム・クロライドを主成分とする活性剤である。容器は白色磁製ポットを用い、恒温水槽に保つてポット中の液温が所要温度になつてから、試験布を1枚ずつ静かに投入した。一定時間後、布をピンセットにて取出し、軽く蒸留水を通して濾紙上にひろげ一様に水分をとり、残存水分は布重量の約100%となつた。乾燥後アイロンをあて、布の経方向について巾1.5cm、長さ15cmの布を20枚つくり、同様緯方向についても巾1.5cm、長さ15cmの布を20枚用意し、デシケータ中に保存した。

### Ⅲ. 糊抜き効果の判定法

糊抜き効果は化学的にはP. V. A. 糊液の沃度反応、あるいは Ammonium Hexanitrate Cerate 反応があり、物理的には糊抜き布の硬さから判定する方法がある。本実験では後者により、布の硬さ測定には、興亜商会製 TAPPL 規格クラークソフトネス・テスターを用いて剛性度 (rigidity factor) Eを求めた。すなわち試験布巾1.5cm、長さ15cmのもの経緯各々20枚宛用意し、その1枚を2個のローラー間に挟み、ハンドルを左右に廻して布の倒れかかる時の角度の和が90°になつた時の布切の長さを臨界長L(cm)とし、また布の単位面積当りの重量をW(g)、布の厚さをT(cm)とすれば、剛性度Eは、

$$E = \frac{L^3 W}{T^3} \dots\dots\dots(1)$$

によつてあらわされ布のヤング率に比例するとされている。このようにして求めた経緯Eの値の平均値をもつてその布の硬さとした。糊液濃度によりWおよびTの値は異なるから、それぞれについてWは精密天秤にてTは厚さ測定器(ダイヤル・ゲージ)を用い測定した。

次に原布の硬さE<sub>0</sub>、糊つけ布の硬さE<sub>s</sub>、糊抜き後の硬さE<sub>D</sub>、それぞれのEの値を求め、それから糊抜き効率Fを次式により求めた。

$$F(\%) = \frac{E_s - E_D}{E_s - E_0} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

糊抜き効率をもつて糊抜き効果を比較した。



## 結果および考察

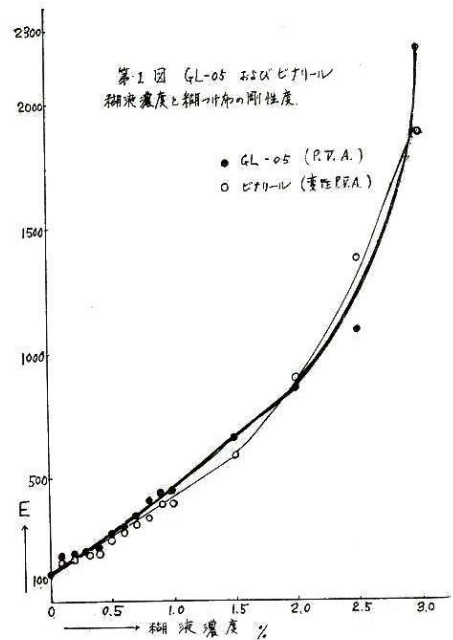
### I. 糊つけ布の硬さ

糊つけ布の硬さについては、先に糊料の種類による硬さの相異について報告したが<sup>6)</sup>、同様に今回使用した糊料について、糊液濃度と剛性度Eとの関係を実験的にしらべたがその結果は第1表および第1図のようになった。

第1表 P. V. AGL-50と変性P. V. A. ビナリールにて糊つけ布の剛性度Eの値

糊 液 濃 度	P. V. A.	変性P. V. A.
原布	111.4	111.4
0.1%	190.3	161.9
0.2	195.0	179.2
0.3	206.3	204.8
0.4	214.8	204.8
0.5	275.8	259.2
0.9	297.6	288.6
0.7	354.4	318.1
0.8	411.6	341.1
0.9	444.2	393.6
1.0	454.1	393.6
1.5	660.2	599.0
2.0	861.1	904.3
2.5	1092.3	1382.4
3.0	2225.1	1888.0

測定時の室温 16.1°C 湿度 69.0%であつた。



糊つけ布の硬さ剛性度は、P. V. A. ゴーセノールGLでは糊液濃度2.5%位まではほぼ濃度に比例して上昇するが3%では急に硬さを増す、又変性ポパールでは1.5%位まではほぼ直線的に、それより糊液濃度が増すとやはり硬さの上昇は大きい。また1.5%位まではP. V. A. ゴーセノールGLの方が、変性ポパールよりは剛性度大であるが、糊液濃度が増すと必らずしもそうではない。

以上2種の糊料について、糊液濃度と剛性度との関係をしらべた結果、試験布に用いる糊液濃度は両糊料とも直線関係限界にある1%を最適と考えたので、以下の糊抜き試験布には、1%の糊つけ布を使用した。また実際の糊つけも合成糊料では0.3~1%が多く用いられているから適切であろうと考えた。

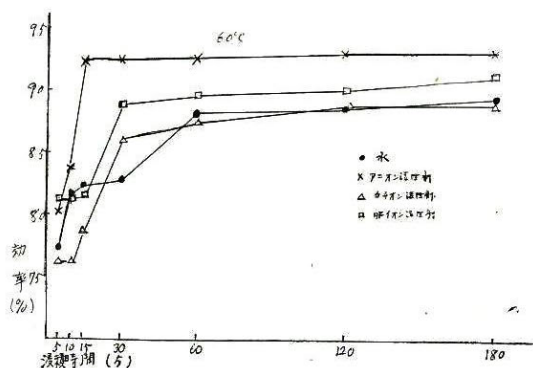
### II. 界面活性剤による糊抜き結果

1. 水および3種の界面活性剤を糊抜き剤とし、P. V. A. ゴーセノールGLの1%濃度糊液にて糊つけした布を一定温度60°Cで時間を5分から3時間まで糊抜きした結果は第2表および第2図のようになった。

第2表 P.V.A. ゴーセノールGL (1%) の糊抜き  
(糊抜きした布の剛性度と糊抜き効率)

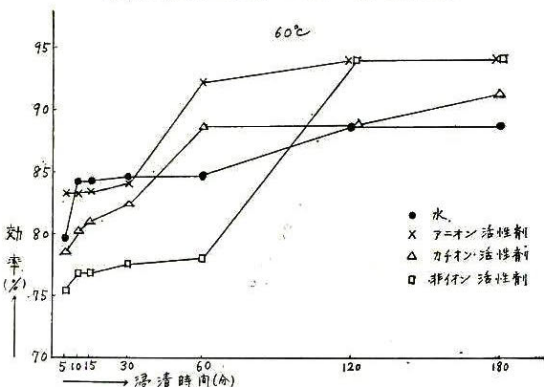
糊抜き剤 結果 時間	水		アニオン 活性剤		カチオン 活性剤		非イオン 活性剤	
	剛性度	効率%	剛性度	効率%	剛性度	効率%	剛性度	効率%
5分間	187.5	77.4	179.2	80.2	193.3	76.1	174.1	81.7
10	174.1	81.7	167.0	83.8	193.3	76.1	174.1	81.7
15	172.2	82.3	137.6	92.4	183.7	78.9	160.0	85.8
30	170.2	82.8	137.6	92.4	159.4	86.0	149.8	88.8
60	152.3	88.1	137.0	92.4	154.9	87.3	147.2	89.6
120	150.4	88.6	135.0	92.5	149.8	88.8	144.0	90.5
180	147.9	89.4	134.4	93.3	149.8	88.8	140.8	91.4

臨界長測定時の平均室温 15.2°C 湿度 69.2%

第2図 P.V.A. ゴーセノールの糊抜き  
界面活性剤の種類・時間・効率の関係第3表 変性P.V.A. (1%) の糊抜き (糊抜きした  
布の剛性度と糊抜き効率)

糊抜き剤 結果 時間	水		アニオン 活性剤		カチオン 活性剤		非イオン 活性剤	
	剛性度	効率%	剛性度	効率%	剛性度	効率%	剛性度	効率%
5分間	168.3	79.8	158.7	83.2	171.5	78.7	181.8	75.1
10	155.5	84.4	158.7	83.2	167.0	80.3	176.6	76.9
15	155.5	84.4	158.1	83.4	165.1	81.0	176.6	76.9
30	154.9	84.6	155.1	84.2	161.3	82.3	174.7	77.6
60	154.2	84.8	137.6	92.4	142.7	88.9	173.4	78.0
120	153.6	85.0	128.0	94.1	142.7	88.9	128.0	94.1
180	153.6	85.0	128.0	94.1	140.8	89.1	128.0	94.1

臨界長測定時の平均室温 14.9°C 湿度 68.1%

第3図 変性P.V.A. の糊抜き  
界面活性剤の種類・時間・効率の関係

普通のP.V.A. ゴーセノールGLにて糊つけた布はアニオン活性剤石鹼でよく脱着し、60°C浸漬時間15分で平衡に達し、その効率92.4%であつた。次に非イオン活性剤でアニオンよりは低く30分間浸漬で平衡に近く60分浸漬で平衡に達した。次にカチオンおよび水であり、30分浸漬ではカチオンやや高いが60分以上ではあまり変らない。ゴーセノールGLの場合は水だけでも1時間浸漬して88.1%脱除することができた。

2. 変性P.V.A. 1%糊液濃度にて糊抜きした布の糊つけ結果は第3表のようであり、これを図示すれば第3図となつた。すなわち変性P.V.A.で糊つけた布を、60°Cで糊抜きをおこなつた場合、10分間、15分間、30分間の短い浸漬では、水とアニオン活性剤は大して変わらず84%位、次にカチオン、非イオン活性剤となる。非イオン活性剤は2時間浸漬で急に上昇し、上位のアニオン94.1%と同じになつた。変性P.V.A.の場合にもアニオン活性剤が最もよかつた。そして水とカチオン活性剤は時間が長くなつてもあまり変らなかつた。

3. P.V.A. GL ゴーセノール、変性P.V.A. ビナリール両者による結果を総合すると、一般にアニオン活性剤を用いるのがよく、特にP.V.A. GLに対しては15分間以上、変性に対しては60分



間以上は必要とみとめられたが、長時間の浸漬では変性P. V. A.の方がやや効率大となつた。非イオン活性剤に対しても同じことがい得るので長時間の場合は変性の方が効率は高い。また、水だけで浸漬した場合、短時間では変性の方が普通P. V. A.よりはよい効率を示した。両糊料とも界面活性剤によるのがよいが、水だけでも60°C、60分の浸漬で85~88%の糊抜きをすることができる。

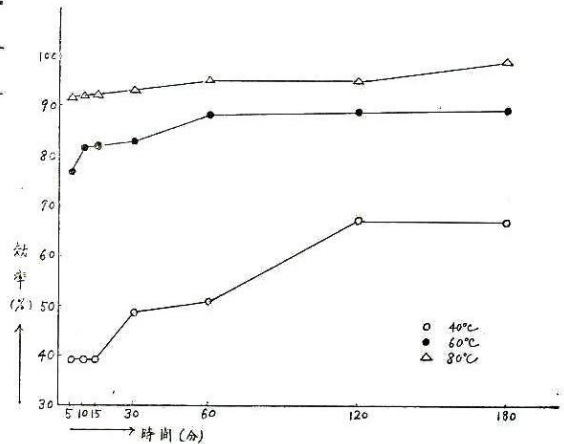
4. P. V. A. ゴーセノールGLの1%糊つけ布を糊抜き液を水とし、その温度を、40°C、60°C 80°Cにて糊抜きした。これを既述の実験において両ポパールとも水だけで可成り糊抜きされることがわかつたので、更に温度による相異をたしかめようとした。その結果は第4表および第4図となつた。

第4表 P. V. A. GL (1%) の糊抜き (糊抜きした布の硬さおよび糊抜き効率)

温度 結果 時間	40°C		60°C		80°C	
	剛性度	効率 %	剛性度	効率 %	剛性度	効率 %
0分間	454.1	—	454.1	—	454.1	—
5	454.4	39.2	187.5	77.4	137.6	92.4
10	320	39.2	174.1	81.7	137.6	92.4
15	320	39.2	172.1	82.3	137.6	92.4
30	320	48.5	170.2	82.8	133.8	93.5
60	280.3	50.7	152.3	88.1	128.0	95.1
120	224.0	67.2	150.4	88.6	128.0	95.1
180	224.0	67.2	147.9	89.4	115.2	98.9

測定時の平均室温 16.1°C 湿度 69.1%

第4図 GL-05水による糊抜き  
温度・時間・効率の関係



P. V. A. ゴーセノールGLにおいては60°C、80°Cと温度が高い程、高率であり、40°Cでは低い。

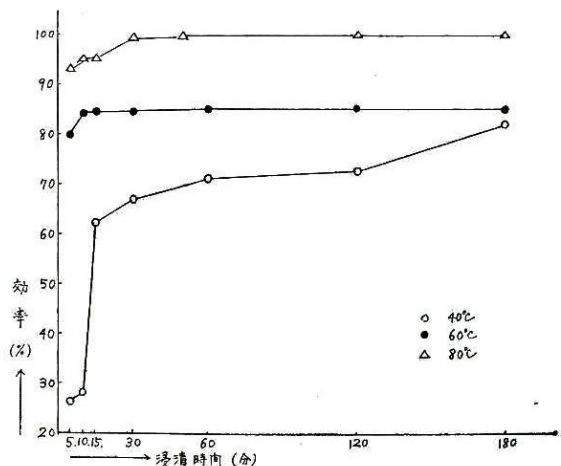
5. 変性P. V. A. ビナリールでも上と同様水を糊抜き剤として温度をかえておこなつた結果は第

第5表 変性ポパール (1%) の糊抜き (糊抜きした布の硬さと糊抜き効率)

温度 結果 時間	40°C		60°C		80°C	
	剛性度	効率 %	剛性度	効率 %	剛性度	効率 %
0分間	393.6	—	393.6	—	393.6	—
5	320.0	26.1	168.3	79.8	130.6	93.2
10	313.6	28.3	155.5	84.4	117.8	97.7
15	217.6	62.4	155.5	84.4	117.8	97.7
30	204.8	66.9	154.9	84.6	112.0	99.8
60	192.0	71.4	154.2	84.8	112.0	99.8
120	188.8	72.6	153.6	85.0	112.0	99.8
180	163.2	81.6	153.6	85.0	112.0	99.8

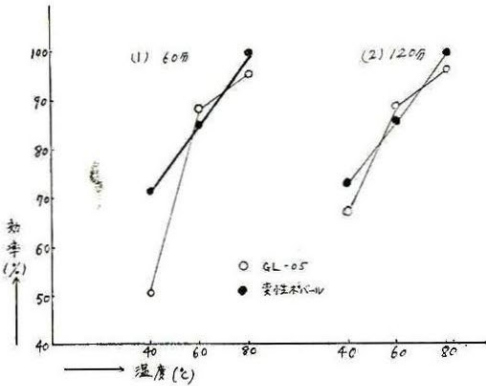
測定時の平均室温 16.0°C 湿度 68.8%

第5図 変性ポパール水による糊抜き  
温度・浸漬時間・効率の関係



5表および第5図となり、40°Cでも1時間で71.4%となり、低温でもGL-05の場合よりはよく除去される。変性ポバールでも40°C、80°Cと温度が高くなる程効率よく80°C、3時間では殆んど糊なし原布に等しくなる。いま2種のP. V. A. について、例として60分間および120分浸漬のものについてその効率を比較すると第6図となり、P. V. A. GL型は何れも60°Cにおいては変性のも

第6図 糊抜き効率と温度との関係



のよりやや大となつた。40°C、80°CではGLの方が低い。温度80°CではP. V. A. GL型ではP. V. A. の熱による変質のため、効率の低下がおこるかと思われたが、充分糊抜き効果をみとめた。本実験では80°C以上の温度ではおこなわなかつたがこれ以上高くなると、どうなるかわからない。

## 要 約

普通のP. V. A. “ゴーセノールGL05”と変性P. V. A. “ビナリール500”の2種の合成糊料にて要づけした木綿布を試料とし、水および3種の界面活性剤を糊抜き剤とし、その糊抜き効果を比較研究した。

糊抜き効率は、試料布の剛性度Rigidityから求めた。

糊抜き剤の液温を60°Cとし時間的にその糊抜き効果を比較すると、両P. V. A. に対しアニオン活性剤の場合石鹼が最もよく糊を脱去し、P. V. A. ゴーセノールでは短時間で平衡に達し、非イオン活性剤による場合がこれに次ぎ、次にカチオン活性剤、水の順となつた。変性P. V. A. ビナリールの場合は、2時間浸漬でのアニオン活性剤による場合と同値となり、効率の平衡値は、P. V. A. ゴーセノールにおけるよりも、やや高い、また、両糊料ともカチオン活性剤に対して、著しい効果は認められず、水浸漬値と大きな差はなかつた。すなわち、60分60°C 水に浸漬するだけで85~88%糊抜きすることができた。然し糸あるいは、織物の精練工程において完全な糊の脱去を必要とする場合は界面活性剤を用いるのがよい。

また、糊料と液温との関係をみるために、水を糊抜き剤として実験したが両糊料とも80°Cまでは温度の高い程よく脱除できた。

以上の実験により実用的見地より界面活性剤による合成糊料の糊抜きについて観察することができたが、また繊維表面に吸着した合成糊料分子と、界面活性剤の相互関係をもほぼ知る事ができた。然しこれを追求するためには更に精密な実験を重ねなければならない。これについては、中垣・西林によつておこなわれた、“石鹼溶液中のP. V. A. 粘度”の報告はよい参考資料である。

なお、実験において各活性剤を代表して1種の型のみより扱わなかつたが、これでは充分ではないので、更にアニオン、非イオン、カチオン活性剤中の各種の型のものについて実験する必要がある、



殊にカチオン活性剤としてサニゾールCを使用したのが、これは適切であつたとはいえないので、よりよいと思われる第4級アンモニウム塩、またはアルキルアミン塩のタイプのものについて試みなければならぬと考えられた。

以上擧筆するに当り御助言を賜つた京都大学教授中垣正幸博士に厚く感謝し、また試料を御提供下さつた日本合成化学、第一工業製薬、花王石鹼各社関係の方々に対し、謝意を表する。

本研究の一部は、昭和32年11月30日京都における日本家政学会関西支部会にて発表した。

## 文 献

- 1) ドイツ特許 (D. R. P) 番号5, 5141  
I. G. Farbenindustrie A. G.
- 2) 全 上 4470, 049 *ibid.*
- 3) 桜田一郎：第一工業製薬社報、工業版 No. 234, 4 (1956)
- 4) M. Nakagaki and A. Shimazaki : Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 60 (1956)
- 5) 桜田一郎, 辻和一郎：日本綿業技術研究所報告 No. 6, 28 (1954)
- 6) 中垣正幸, 島崎斐子：家政学雑誌7, 1 (1957)
- 7) Nakagaki and Nishibayashi : Bull. Chem. Soc. Japan. 31, 477 (1958)

## Summary.

The desizing rates of polyvinyl alcohol (P.V.A.) and modified P.V.A. on cotton cloths were obtained from decreases in rigidity factor of cloths by Clark's softness tester. A comparison of desizing efficiencies of anionic, non-ionic, and cationic surfactant solutions were made against water.

The decreasing order of desizing efficiency at 60° C was : (i) anionic surfactant solution, (ii) non-ionic surfactant solution, (iii) cationic surfactant solution, water alone.

Almost the same results were obtained between the samples sized by P. V. A. and those by modified P. V. A., except for desizing by an non-ionic surfactant solution. In this solution, initial rate of desizing was very poor in the case of modified P. V. A., but after 2 hours a degree of desizing reached the same value as that obtained with P.V.A.. The equilibrium values of desizing were somewhat higher in cloths sized by modified P.V.A.. With the both samples sized by two sorts of P. V. A. an efficiency of desizing, ranging from 85 to 88%, was found by soaking in water alone at 60°C for one hour.



The effect of temperature on desizing solutions were also obtained and it was concluded that anionic or non-ionic surfactant should be recommended for desizing of P.V.A..